Ueber

einige Condensationsproducte

des

Pseudocumylhydrazins.

Inaugural-Dissertation

der

hohen philosophischen Facultät der Universität Rostock

zur

Erlangung der Doctorwürde

vorgelegt

von

Curt Kessler

aus Magdeburg.

Magdeburg.

Buchdruckerei von C. Pormetter.

1892.

Ueber
einige Condensationsproducte
des
Pseudocumylhydrazins.

Inaugural-Dissertation

der

hohen philosophischen Facultät der Universität Rostock

zur

Erlangung der Doctorwürde

vorgelegt

von

Curt Kessler

aus Magdeburg.

Magdeburg.

Buchdruckerei von C. Pormetter.

1892.

Referent:
Professor Dr. **Michaelis.**

Seinen lieben Eltern

in Dankbarkeit

gewidmet

vom Verfasser.

Seinen lieben Eltern

in Dankbarkeit

gewidmet

vom Verfasser

Vorliegende Arbeit wurde in dem chemischen Laboratorium der Landesuniversität zu Rostock auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. A. Michaelis ausgeführt.

Mit Freuden komme ich der angenehmen Pflicht nach, diesem, meinem hochverehrten Lehrer, für seine wirksame Unterstützung in Rath und That an dieser Stelle meinen wärmsten Dank auszusprechen.

Rostock, im August 1892.

Der Verfasser.

Einleitung.

Eine der reaktionsfähigsten Verbindungen der organischen Chemie ist das im Jahre 1878 entdeckte Phenylhydrazin. Es wurde zuerst von E. Fischer[1]) aus der Diazobenzolsulfonsäure dargestellt, welche er auf bekannte Weise durch Diazotirung des salzsauren Anilins mittelst salpetrigsaurem Natron und Behandlung des dabei entstehenden Diazochlorides mit neutralen schwefligsauren Alkalien gewonnen hatte. Dieses diazosulfonsaure Salz giebt bei der Reduktion mit Zinkstaub in essigsaurer Lösung das hydrazinsulfonsaure Salz.

Behandelt man das letztere mit heifser konzentrirter Salzsäure, so wird die Sulfonsäuregruppe abgespalten, und es resultirt das salzsaure Phenylhydrazin. Die Reaktionen verlaufen im Sinne folgender Gleichungen:

1) $C_6H_5 \cdot NH_2 \cdot HCl + Na \cdot NO_2 + HCl = C_6H_5 \cdot N = NCl +$
$Na \cdot Cl + 2\,aq,$
2) $C_6H_5N = NCl + Na_2SO_3 = C_6H_5 \cdot N = NSO_3Na + Na \cdot Cl.$
3) $C_6H_5N = NSO_3Na + H_2 = C_6H_5 \cdot NH - NH \cdot SO_3 \cdot Na$ und
4) $C_6H_5 \cdot NH - NH \cdot SO_3 \cdot Na + H \cdot Cl + H_2O =$
$C_6H_5 \cdot NH - NH_2 \cdot HCl + Na \cdot HSO_4.$

Eine andere Methode, mittelst welcher das Phenylhydrazin dargestellt wurde, ist die unter Umständen bequemere

[1]) Annalen f. Ch. u. Ph. 190, pag. 67.

und schneller ausführbarere von V. Meyer und Lecco [1]). Dieselben reduzirten die Diazochloridlösung sofort zum salzsauren Phenylhydrazin unter Anwendung von Zinnchlorür in konzentrirter Salzsäure nach folgendem Schema:

$$C_6H_5 \cdot N = NCl + 2\,Sn \cdot Cl_2 + 4\,H \cdot Cl =$$
$$C_6H_5 \cdot NH - NH_2,\ H \cdot Cl - 2\,Sn \cdot Cl_4.$$

Eine dritte Methode zur Hydrazindarstellung, bei der jedoch nur sekundäre Hydrazine entstehen, ist noch bekannt, nämlich die Reduktion der aromatischen Nitrosamine:

$$C_6H_5 \cdot N \cdot CH_3 \cdot NO + 2\,H_2 = C_6H_5 \cdot N \cdot CH_3 - NH_2 + aq.$$

Letztere Körper erhält man jedoch weit besser durch Vermittlung von Alkylbromiden auf das von A. Michaelis [2]) zuerst dargestellte Natriumphenylhydrazin: $C_6H_5N \cdot Na - NH_2$.

Die beiden ersten Methoden von Fischer und Meyer bewähren sich bei der Herstellung des Phenylhydrazins gleich gut; bei den homologen Gliedern ist bald die eine, bald die andere Methode vortheilhafter in Bezug auf die Ausbeute. Bei einzelnen Gliedern der aromatischen Reihe ist das eine oder andere Verfahren geradezu unbrauchbar. So läfst sich z. B. das Naphtylhydrazin nur nach V. Meyer's und Lecco's, das Pseudocumylhydrazin nur nach E. Fischer's Vorschrift bereiten.

Bei noch anderen, wie z. B. bei dem hypothetischen Hydrazin aus Mesidin, führt weder die eine Reduktion, noch die andere zum Ziel, trotzdem sich das Diazochlorid [3]) wirklich bildet.

---

[1]) Berichte 16, S. 2976.

[2]) Berichte 19, S. 2448.

[3]) Dafs sich das Diazochlorid des Mesitylens bildet, geht nicht nur aus der Färbung des salzsauren Mesidins beim Diazotiren hervor, sondern ganz sicher aus einer mir von R. Eckel mitgetheilten Reaktion, nach welcher er vermöge der Einwirkung von Jod- oder Brom-Kalium auf das Diazomesitylenchlorid bei mäfsiger Temperatursteigerung die Halogene in den Mesitylenring einführte. (Sandmeyer.) —

Das Phenylhydrazin und seine Homologen, von welchen bisher nur o [1]), m [2]) und p [3]) = Tolylhydrazin, Cumylhydrazin, ferner Anisyl- [4]) und Phenetylhydrazin [5]) genauer bekannt sind, geht mit fast allen reaktionsfähigen chemischen Agentien Verbindungen ein, von denen viele in der Technik als Arzneimittel u. s. w. Verwendung gefunden haben.

Vielleicht die wichtigste aller dieser Reaktionen ist die Condensation mit Aldehyden und Ketonen zu Hydrazonen unter Austritt von Wasser, da sie ein gutes Mittel an die Hand giebt, sowohl die Aldehyde und Ketone, wie auch die Hydrazine selbst als solche nachzuweisen und zu identifiziren. Diese Aldehyd- und Ketonhydrazone lassen sich durch Ammoniakabspaltung weiter in Alkylindole verwandeln.

Mit Säurechloriden und -Anhydriden setzt sich das Hydrazin zu den sog. Hydraziden um, von durchweg gröfserer Beständigkeit.

Mit den Estern der Isocyansäure und Isosulfocyansäure entstehen Harnstoff resp. Thioharnstoff ähnliche Körper.

Die Hydrazone der ungesättigten Aldehyde und Ketone geben bei ihrer Destillation in Folge molekularer Umlagerung Pyrazolinabkömmlinge.

Mit Acetessigester bilden sich Pyrazolone oder antipyrinähnliche Verbindungen.

Aufser diesen beispielsweise genannten Reaktionen hat man mit dem Phenylhydrazin noch zahlreiche analoge ausgeführt. Auch von den Tolylhydrazinen sind verschiedene Derivate, allerdings nicht annähernd in der Menge bekannt. Die Phenolhydrazine sind nur eben selbst beschrieben, Derivate von ihnen sind so gut wie noch garnicht dargestellt.

---

[1]) Annalen 212, S. 338.
[2]) Ibid. 22, S. 84.
[3]) Berichte 9, S. 890.
[4]) Reisenegger, Annal. 221, S. 314.
[5]) Stolz, Ber. 25, S. 1663.

Vom Pseudocumylhydrazin kennt man nur seine Antipyrinverbindung[1]), erhalten durch Condensation mit Acetessigester, sowie die bei der Bildung des Hydrazins selbst entstehenden Uebergangsprodukte, deren genauere Beschreibung unten folgen soll.

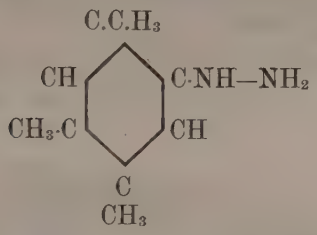
Auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. A. Michaelis unterzog ich mich einer eingehenden Untersuchung der Verbindungen des Pseudocumylhydrazins, deren Beschreibungen unten ebenfalls folgen.

[1]) Berichte 18, S. 708.

Experimenteller Theil.

I.

Pseudocumylhydrazin.



Darstellung: Alle Versuche, das Hydrazin nach der schnelleren Methode zur Gewinnung der Hydrazine von V. Meyer und Lecco darzustellen, nämlich durch Reduktion der Diazoverbindungen mittelst Zinnchlorür in konzentrirter Salzsäure, sind mifslungen, wie sehr auch die Agentien abgekühlt und wie verschieden die Mengeverhältnisse angewandt wurden. Es wurde deshalb die ältere Methode von E. Fischer, mittelst Reduktion der Diazosulfosäuren mit Zinkstaub in saurer Lösung, mit Hülfe deren das Hydrazin schon früher[1]) dargestellt wurde, benutzt.

Zu einer möglichst sorgfältig abgekühlten Lösung von 58 gr Pseudocumidin in 100 gr 40 % Salzsäure und ungefähr 180—200 gr Wasser setzt man sehr langsam und in möglichst kleinen Portionen eine Lösung von 30 gr Natriumnitrit in 60 gr Wasser. Die so entstehende gelbe Lösung

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 18, S. 91.

von Diazopseudocumylchlorid gießt man allmählich in die ebenfalls sorgfältig gekühlte, gesättigte Lösung von 240 gr krystallisirtem, neutralen schwefligsaurem Natron. Hierbei bildet sich das Natriumsalz der Sulfonsäure der Diazocumylverbindung von folgender Zusammensetzung:

$$C_6H_2(CH_3)_3N = N{\cdot}SO_3Na.$$

Das Salz ist sehr leicht löslich in heißem Wasser, auch in Alkohol, aus dessen Lösung es durch Zusatz von Aether in feinen gelben Blättchen wieder ausgefällt werden kann. Ein durch Verdunsten der alkoholischen Lösung in derben, gelben Prismen erhaltenes Produkt wurde über Schwefelsäure im Exsikkator getrocknet und gab bei der Verbrennung folgende Zahlen:

0,2574 gr gaben 25 cm^3 N bei 15° und 756 mm Druck
0,2310 gr „ 0,2184 $Ba{\cdot}SO_4$ mit Bromwasser
0,2806 gr „ 0,1605 $Na_2{\cdot}SO_4$ beim Abrauchen mit $H_2{\cdot}SO_4$

$$C_9H_{11}N_2SO_3Na.$$

Gefunden:		Berechnet:
11,34 %	N	11,20 %
12,98 %	S	12,80 %
9,26 %	Na	9,20 %

Zur weiteren Verarbeitung des diazosulfonsauren Natrons erhitzt man das gesammte Reaktionsgemisch vorsichtig auf dem Dampfbade, bis alles Salz in Lösung gegangen ist und reduzirt nun mit Zinkstaub und Eisessig, bis die gelbe Flüssigkeit farblos geworden ist. Dieselbe muß so schnell als möglich im Heißwassertrichter filtrirt werden, da das hydrazinsulfonsaure Natron, welches schwerer löslich ist als das diazosulfonsaure Salz, sich in Mengen ausscheidet, sobald sich die Lösung um wenige Grade abkühlt. Bei vorsichtig geleiteter Operation erhält man so nach dem Abkühlen des Filtrats ein schon fast weißes Rohprodukt von pseudocumylhydrazinsulfonsaurem Natron:

$$C_6H_2(CH_3)_3NH - NH{\cdot}SO_3Na.$$

Dieses Salz ist schwer löslich in kaltem Alkohol und Wasser, wenngleich weniger, als das entsprechende diazosulfonsaure Salz. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus siedendem Wasser erhält man das Produkt in grofsen, seidenglänzenden Lamellen, die Krystallwasser enthalten. Das bei 110° getrocknete Produkt gab beim Abrauchen mit konzentrirter Schwefelsäure die richtigen Zahlen. $C_9H_{13}N_2SO_3Na$.

0,1114 gr gaben 0,0634 Na_2SO_4

Gefunden:		Berechnet für: $C_9H_{13}N_2SO_3Na$
9,15 %	Na	9,13 %.

Von der Ausführung einer vollständigen Analyse wurde Abstand genommen, da die procentischen Unterschiede der Bestandtheile beider Salze zu gering sind, um aus den eventl. gefundenen Zahlen auf die Richtigkeit der Formeln schliefsen zu können.

Das hydrazinsulfonsaure Natrium wird von der Mutterlauge befreit und in wenig siedendem Wasser gelöst; die Lösung versetzt man mit ungefähr demselben Volumen Salzsäure von 40 %. Dadurch wird der Sulfonsäurerest abgespalten, und es entsteht das salzsaure Pseudocumylhydrazin, welches sich im festen, krystallinischen Zustande ausscheidet. Es wird sorgfältig von der überschüssigen Salzsäure durch Absaugen auf Asbestpapier befreit und an der Luft auf Thontellern getrocknet. Man erhält so ein Rohprodukt, das sich sehr gut im verkorkten Glase aufbewahren läfst. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ, selbst wenn man sehr grofse Posten mit einem Male verarbeitet; bei 400 gr Pseudocumidin als Ausgangsmaterial erhielt ich bei sorgfältig geleiteter Operation 500 gr lufttrockenes salzsaures Pseudocumylhydrazin, was einer Ausbeute von über 90 % entspricht.

Das Salz ist leicht löslich in Wasser und Alkohol. Zu einer Chlorbestimmung wurde das Rohprodukt mehrere Male aus wenig Salzsäure enthaltendem Wasser umkrystallisirt; man bekommt dann zolllange, fast farblose, Nadeln, die im

Exsikkator die Salzsäure theilweise wieder abspalten. Ein lufttrockenes Präparat gab beim Fällen mit Höllensteinlösung:

0,1730 gr gaben 0,1310 Ag·Cl

Gefunden:		Berechnet für: $C_9H_{11}N_2H_3 \cdot HCl$
18,78 %	Cl	19,03 %

Durch Alkalien wird das freie Hydrazin aus der wässerig-alkoholischen Lösung in grofsen schillernden Blättchen ausgeschieden, welche ziemlich leicht löslich sind in Alkohol, Chloroform und Aether. Aus letzterem krystallisiren sie in Nadeln vom Schmelzpunkt 120°.

So beständig das salzsaure Salz ist, so unbeständig ist die freie Base; sie verharzt an der Luft ebenso schnell, wie im evacuirten Exsikkator unter Bildung einer blasigen Masse. Auf eine Analyse mufste daher Verzicht geleistet werden.

Es mag noch Erwähnung finden, dafs sich das schwefelsaure und salpetersaure Salz dem salzsauren ganz analog verhalten.

Man gewinnt sie, indem man die in Aether aufgenommene freie Base mit der betreffenden verdünnten Säure schüttelt. Beim Verdunsten des Lösungsmittels bilden sich ebenfalls Nadeln, die im Wasser und Alkohol sehr leicht löslich sind. Die Analysen gaben folgende Zahlen:

Das salpetersaure Salz wurde mit Kupferoxyd verbrannt.

0,2310 gr gaben 41 cm^3 N bei 22° und 764 mm Druck.

Gefunden:		Berechnet für: $C_9H_{11}N_2H_3,H \cdot NO_3$
20,21 %	N	19,71 %

Das schwefelsaure Salz wurde mit $Ba \cdot Cl_2$ versetzt.

0,4706 gr gaben 0,2846 $Ba \cdot SO_4$.

Gefunden:		Berechnet für: $(C_9H_{11}N_2H_3)_2 \cdot H_2SO_4$
8,12 %	S	8,04 %

Bei der Darstellung des salpetersauren Salzes mufs äufserst vorsichtig zu Werke gegangen und in grofser Ver-

dünnung gearbeitet werden, da sich, unter Zerstörung der Hydrazingruppe, leicht Nitroverbindungen des Pseudocumidins zu bilden scheinen.

Am leichtesten bildet sich das essigsaure Salz. Es entsteht, wenn man zur möglichst konzentrirten Lösung des salzsauren Salzes essigsaures Natron setzt. Es scheiden sich dann glänzende, fast farblose Nadeln aus, die sich an der Luft aufserordentlich schnell zersetzen. Sie sind ziemlich schwer in Wasser, sehr leicht in verdünntem Alkohol löslich. Von einer Analyse mufste, der leichten Zersetzlichkeit wegen, abgesehen werden. Es unterliegt indessen keinem Zweifel, dafs die Verbindung der Formel

$$C_6H_2(CH_3)_3NH{-}NH_2{,}CH_3CO{\cdot}OH$$

entspricht.

II.

Pseudocumylhydrazide.

$$C_6H_2(CH_3)_3NH - NH - CO{\cdot}R$$
$$C_6H_2(CH_3)_3NH - N < \begin{matrix} CO{\cdot}R \\ CO{\cdot}R \end{matrix}$$

Läfst man auf ein Hydrazin ein Säurechlorid einwirken, so bilden sich Condensationsprodukte beider Agentien, die man Hydrazide genannt hat. Die Reaktion erfolgt unter Austritt von einem oder zwei Molekülen Salzsäuregas, je nach den Mengenverhältnissen im Sinne folgender Gleichungen:

$$R{\cdot}NH - NH_2 + Cl{\cdot}CO{\cdot}R_1 = RNH - NH{\cdot}COR_1 + HCl$$

oder

$$R{\cdot}NH - NH_2 + (Cl{\cdot}CO{\cdot}R_1)_2 = RN\,(CO{\cdot}R_1) - NH\,(CO{\cdot}R_1) + 2\,HCl.$$

Monobenzoylpseudocumylhydrazid.

$$C_6H_2(CH_3)_3NH - NH{\cdot}CO{\cdot}C_6H_5$$

Diese Verbindung entsteht, wenn man Benzoylchlorid auf das freie Cumylhydrazin in der Kälte einwirken läfst. Man mufs etwa die zehnfache Menge Aether als Lösungsmittel nehmen, weil das Hydrazin sonst nicht vollständig in Lösung geht. Sobald die Lösung klar ist, läfst man unter

stetem Umschütteln die berechnete Menge ($^1/_2$ Mol.) $C_6H_5 \cdot CO \cdot Cl$ hinzutropfen. Es entsteht sofort ein reichlicher krystallinischer Niederschlag. Derselbe besteht aus dem gebildeten Hydrazid und dem als Nebenprodukt entstandenen salzsauren Hydrazin. Nachdem der Aether abfiltrirt ist, wird die ganze Masse mehrere Male mit Wasser auf dem Dampfbade ausgezogen, wobei die salzsaure Base in Lösung geht. Der Rückstand wird aus heifsem Alkohol umkrystallisirt. Man erhält dann die Verbindung in reinem Zustande in dünnen hellgelben Nadeln; sie ist leicht löslich in Alkohol und Chloroform, schwer in Aether, nicht in Wasser. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 168°.

Fehling'sche Lösung wird nicht mehr in der Kälte, wohl beim längeren Kochen reduzirt, weil dann das Hydrazid vorher verseift wird. Ein im Exsikkator getrocknetes Präparat zeigte folgende Zusammensetzung:

0,3640 gr gaben 36 cm^3 N bei 19° und 754 mm Druck.
0,3008 gr gaben 0,8320 CO_2 und 0,1949 H_2O.

Berechnet für $C_{16}H_{18}N_2O$		Gefunden:
11,02%	N	11,26%
75,59%	C	75,43%
7,08%	H	7,18%
6,31%	O	6,31%
100,00%		100,18%

Läfst man auf ein Molekül trockenes Cumylhydrazin reichlich zwei Moleküle Benzoylchlorid einwirken und unterstützt die Reaktion noch durch Erwärmen auf dem Dampfbade, so erhält man, nachdem das nebenbei gebildete salzsaure Salz mit Wasser entfernt ist, eine zähflüssige braune Masse, welche selbst nicht in Kältemischungen erstarrt.

Das Produkt ist in den meisten Lösungsmitteln sehr schwer löslich und scheidet sich beim Verdunsten derselben immer wieder zähflüssig ab. Bei einem Versuch, es zu destilliren, zersetzte es sich unter lebhaftem Aufschäumen. Es unterliegt indessen keinem Zweifel, dafs der vorliegende Körper das Dibenzoylpseudocumylhydrazid von der Zusammensetzung

$$C_6H_2(CH_3)_3 \cdot N(CO \cdot C_6H_5) - NH(CO \cdot C_6H_5)$$

ist. Man erhält nämlich denselben Körper, wenn man auf die Monobenzoylverbindung noch ein Molekül Benzoylchlorid einwirken läfst.

$$C_6H_2(CH_3)_3NH - NHCO \cdot C_6H_5 + C_6H_5COCl =$$
$$C_6H_5(CH_3)_3 \cdot N \cdot CO \cdot C_6H_5 - NH \cdot CO \cdot C_6H_5.$$

Monoacetylpseudocumylhydrazid.

$$C_6H_2(CH_3)_3NH - NH \cdot CO \cdot CH_3.$$

Diese Verbindung wird ganz analog der entsprechenden Benzoylverbindung dargestellt, nur hat man zu beachten, dafs die Heftigkeit der Reaktion möglichst vermindert wird dadurch, dafs man die Hydrazinlösung möglichst verdünnt anwendet, sonst bildet sich hauptsächlich die Diacetylverbindung.

Leichter bekommt man die Monoverbindung, wenn statt des Säurechlorides das Anhydrid der Säure auf das trockene Hydrazin einwirkt.

$$(C_6H_2(CH_3)_3NH - NH_2)_2 + (CH_3CO)_2O =$$
$$2\,C_6H_2(CH_3)_3NH - NH \cdot CO \cdot CH_3 + H_2O.$$

4 gr Essigsäureanhydrid (1 Mol.) läfst man allmählich zu 12 gr (2 Mol.) möglichst trockenem Hydrazin zutropfen;

dabei erhitzt sich die Masse sehr stark. Nachdem die erste heftige Reaktion vorüber, unterstützt man die Wärmeentwickelung auf dem Wasserbade, bis die ganze Masse zu einer braunen Schmelze geworden ist. Beim Erkalten erstarrt sie zu einem krystallinischen Kuchen. Dieses Rohprodukt wird aus viel siedendem Wasser umkrystallisirt.

Man erhält so direkt ein reines Präparat in grofsen, weifsen, naphtalinartigen Blättern von sehr geringem specifischen Gewicht. Die Ausbeute ist nicht sehr grofs; das sich als Nebenprodukt bildende essigsaure Hydrazin beschleunigt nämlich die Verharzung der freien Base ungemein, da es selbst noch weniger beständig ist.

Das Monoacetylpseudocumylhydrazid schmilzt constant bei 157°. Es ist leicht löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform, Aether, Petroläther und heifsem Wasser, fast unlöslich in kaltem Wasser; es ist aus heifsem Wasser fast ohne Verlust umzukrystallisiren. Es reduzirt Fehling's Lösung nicht mehr in der Kälte, erst wenn man es längere Zeit damit kocht, weil dann der Acetylrest wieder abgesprengt wird. Ein aus Wasser zwei Mal umkrystallisirtes Produkt zeigte bei der Analyse folgende Zahlen:

0,1554 gr gaben 20 cbm N bei 18° und 757 mm Druck
I. 0,2202 gr gaben 0,5545 CO_2 und 0,1668 H_2O
II. 0,1465 gr gaben 0,3696 CO_2 und 0,1112 H_2O.

Berechnet für:		Gefunden:	
$C_{11}H_{16}N_2O$		I.	II.
14,59%	N	14,80%	
68,75%	C	68,66%	68,80%
8,33%	H	8,40%	8,39%
8,33%	O	—	—
100,00%			

Zur Darstellung des Hydrazides mit zwei Acetylresten versuchte ich dieselbe Methode, nur wandte ich über die doppelte Menge Essigsäureanhydrid an. Es resultirte ein ähnliches, zähes Oel, wie die Di-Benzoylverbindung; dasselbe Oel erhält man auch bei der Einwirkung von Acetylchlorid auf das Monoacetylhydrazid neben einer grofsen Menge harziger Massen. Die Ausbeuten sind indessen so gering, dafs von einer weiteren Untersuchung abgesehen werden mufste. —

III.

Aldehydhydrazone.

$$R{\cdot}NH - N = CH - R_1.$$

Das Pseudocumylhydrazin condensirt sich, analog dem Phenylhydrazin, mit fast allen Aldehyden, sowohl der aliphatischen, als auch der aromatischen Reihe, unter Austritt von einem Molekül Wasser und zwar in der Weise, dafs sich der Aldehydsauerstoff mit den beiden endständigen Wasserstoffatomen des Hydrazins verbindet.

$$\left.\begin{matrix} R{\cdot}NH - NH_2 \\ + R_1CHO \end{matrix}\right\} = \begin{matrix} R{\cdot}NH - N = CH{\cdot}R_1 \\ + H_2O. \end{matrix}$$

Diese Condensation verläuft meist sehr energisch und ohne Anwendung eines besonderen Wasser entziehenden Mittels. Am einfachsten läfst man den Aldehyd auf das essigsaure Salz oder das Hydrazin in Essigsäurelösung suspendirt einwirken. Zu dem Zwecke versetzt man die heifse, möglichst gesättigte Lösung des salzsauren Salzes, nachdem man sie schnell filtrirt hat, um die beim Kochen entstandenen harzigen Zersetzungsprodukte wegzunehmen, mit einer Lösung von $1^1/_2$ Molekülen krystallisirtem, essigsauren Natron. Es entsteht sogleich ein dicker krystallinischer Niederschlag. Derselbe wird durch vorsichtigen Alkohol- und Wasserzusatz wieder gelöst. Sobald völlige Lösung eingetreten ist, setzt man den Aldehyd tropfenweise und unter stetem Umrühren hinzu.

Die Hydrazone werden scheinbar um so beständiger, je gröfser ihr Molekulargewicht wird. Alle, selbst die weniger beständigen, krystallisiren aus Alkohol fast ausnahmslos in schön ausgebildeten Krystallen. In feuchter Luft zersetzen sich die unbeständigen unter vollständigem Zerfall des Moleküls; es entweichen Stickstoff, Ammoniak und Kohlensäure. Aufser anderen harzigen Zersetzungsprodukten, welche nicht weiter untersucht wurden, entsteht beim Zerfall der Kohlenwasserstoff, was später nachgewiesen wird.

Wenn man einem Hydrazon ein Molekül Ammoniak entzieht, wie dies z. B. bei den Phenylhydrazonen[1]) leicht möglich ist, so mufs man zu den entsprechenden Indolderivaten gelangen.

Folgende Gleichung soll den Prozefs veranschaulichen:

$$C_6H_5 \cdot NH - N = CH - CH_2 - CH_3 =$$
$$C_6H_4 \begin{cases} NH \\ C \cdot CH_3 \end{cases} CH + NH_3.$$

Merkwürdiger Weise ist mir diese weitere Condensation bei keinem einzigen Pseudocumylhydrazon gelungen, obgleich ich bei fast allen folgenden Verbindungen viele zeitraubende Versuche zu diesem Zwecke anstellte. Weder mit frisch geschmolzenem Chlorzink, noch mit konzentrirten Mineralsäuren konnte ich die Ammoniakabspaltung bewirken, trotzdem ich die verschiedensten Mengenverhältnisse und Temperaturunterschiede anwandte.

Es scheint, dafs die Zersetzung stets weiter eingreift, da bei allen Condensationsversuchen schäumende, nach dem Erkalten blasige, Massen entstanden, die wahrscheinlich freien Stickstoff und Kohlensäure entliefsen.

Aethylidenpseudocumylhydrazon.

$$C_6H_2(CH_3)_3 \cdot NH - N = CH - CH_3.$$

Zu der gesättigten Lösung von 17 gr salzsaurem Cumylhydrazin setzt man die Lösung von 18 gr krystallisirtem

[1]) Annalen f. Chem. u. Ph. 236. S. 16.

essigsauren Natron in 160 gr Wasser. Die dabei entstehende krystallinische Fällung wird durch Zusatz von Alkohol auf dem Dampfbade wieder gelöst. Nun läfst man etwas abkühlen und setzt unter beständigem Umrühren 4 gr Acetaldehyd tropfenweise zu. Jeder Tropfen giebt einen dicken Niederschlag von sternförmig angeordneten Nädelchen, die fast farblos sind. Das Condensationsprodukt wird möglichst schnell abgesaugt, weil es sich an der Luft unter Selbsterwärmung zersetzt. Aus Alkohol umkrystallisirt und über Schwefelsäure im Exsikkator getrocknet, erhält man ein hellgelbes, krystallinisches Pulver, das bei 78° zu einem rothen Oele schmilzt. Im vollständig trocknen Zustande läfst es sich im zugeschmolzenen Präparatengläschen aufbewahren; es färbt sich aber am Licht schwach rosa. Es wurde nur eine Stickstoffbestimmung ausgeführt.

0,3465 gr gaben 49 cbm N bei 21° und 760 mm Druck.

Berechnet für:		Gefunden:
$C_{11}H_{16}N_2$		
15,90%	N	16,07%

Propylidenpseudocumylhydrazon.

$$CH_3 - CH_2 - CH = N - NH - C_6H_2(CH_3)_3.$$

36 gr salzsaures Pseudocumylhydrazin werden unter geringem Alkoholzusatz in heifsem Wasser gelöst. Das Filtrat wird mit 40 gr kryst. essigsaurem Natron versetzt. Nachdem wieder alles Ausgeschiedene durch neuen Alkoholzusatz gelöst ist, fügt man 11 gr frisch bereiteten Propylaldehyd hinzu. Dadurch verwandelt sich die vorher klare, in eine milchig trübe Flüssigkeit, auf der sich nach mehrstündigem Stehen rothbraune Oeltropfen abscheiden. Das Oel wird im Scheidetrichter abgehoben, die übrige Flüssigkeit mit Aether

ausgeschüttelt und die ätherische Lösung zum abgehobenen Oele hinzugefügt.

Nun vertreibt man den Aether, wäscht mit vielem Wasser nach und nimmt wieder mit Aether auf, den man dann im Vacuum abdunstet.

Man erhält so ein dunkles, rothbraunes Oel, welches selbst in Kältemischungen nicht erstarrt. Ein Versuch, dasselbe zu destilliren, scheiterte, da es sich unter stürmischer Gasentwicklung und Verkohlung zersetzt. Ein über Schwefelsäure getrocknetes Produkt zeigte ungefähr die verlangten Zahlen; es scheint, als wenn die Verbindung hartnäckig Spuren vom freien Hydrazin festhält. Es würde das auch die Thatsache erklären, dafs Fehling's Lösung von diesem Hydrazon reduzirt wird, und dafs es sich so stark braun färbt.

I. 0,1094 gr gaben 15 cbm N bei 16 ° und 762 mm Druck.
II. 0,1726 gr gaben 23 cbm N bei 15 ° und 765 mm Druck.

Berechnet für:		Gefunden:	
$C_{12}H_{18}N_2$		I.	II.
14,73 %	N	15,99 %	15,70 %

Furfurolpseudocumylhydrazon.

$$C_4H_3O - CH = N - NH - C_6H_2(CH_3)_3.$$

Der Aldehyd des Furfurans wirkt in derselben Weise auf das Cumylhydrazin ein, wie die gewöhnlichen Aldehyde, jedoch zeigt sich das Reaktionsprodukt sehr unbeständig. Man läfst ungefähr die halbe Gewichtsmenge (5 gr) Furfurol, mit Alkohol verdünnt, auf das salzsaure Salz der Hydrazinbase (10 gr, gleiche Mol.) in konzentrirter Lösung, zu der man 11 gr Natriumacetat, in 100 gr Wasser gelöst, gesetzt hat, einwirken. Das Gemisch färbt sich tiefviolett und scheidet an der Oberfläche stark gefärbte Oeltropfen ab.

Nach eintägigem Stehenlassen kann man die Reaktion als beendet ansehen. Man extrahirt mit Aether und treibt die ätherische Lösung mit Wasserdämpfen über. Es geht eine ölige Substanz über, welche bei gehöriger Abkühlung zum gröfsten Theile erstarrt; man streicht die Masse auf Thonteller, welche das Oel aufsaugen. Durch vorsichtiges Behandeln mit Alkohol entfernt man den Rest der schmierigen Beimengungen und erhält so eine braune, unbeständige, krystallinische Masse von charakteristischem Geruch nach Heidelbeeren.

Nach mehrfach wiederholten Reinigungen durch Alkohol und nachheriger Fällung mit Wasser erhält man ein zur Analyse taugliches Produkt. Es schmilzt bei 106–108° unter starker Zersetzung.

0,3182 gr gaben 35 cbm N bei 18° und 764 mm Druck.

Berechnet für:		Gefunden:
$C_{14}H_{16}N_2O$		
12,28%	N	12,75%.

Benzylidenpseudocumylhydrazon.

$$C_6H_5CH = N - NH - C_6H_2(CH_3)_3.$$

Zur konzentrirten Lösung von 37 gr salzsaurem Hydrazin werden 40 gr Natriumacetat in 400 gr Wasser gesetzt. Der sich dabei reichlich bildende Niederschlag wird durch Zusatz von Alkohol wieder gelöst. Alsdann giebt man nicht ganz ein Molekül Benzaldehyd (20 gr) tropfenweise hinzu. Die Reaktion findet plötzlich statt; jeder Tropfen Aldehyd giebt einen schweren, warzenartigen Klumpen von krystallinischem Condensationsprodukt. Es ballt sich fest zusammen und umschliefst einen Theil des Aldehydes so, dafs er nicht einwirken kann. Man verdünnt deshalb zweckmäfsig den Aldehyd mit dem gleichen Volumen Alkohol.

Das krystallinische Produkt wird mit der Saugpumpe abfiltrirt und mit sehr verdünntem Alkohol sorgfältig nachgewaschen. Schliefslich löst man es in wenig heifsem Alkohol. Daraus krystallisirt es beim Abkühlen in langen zarten Nadeln, welche sich am Licht schwach rosa färben.

Das Hydrazon schmilzt bei 116°. Es reduzirt Fehling's Lösung nicht mehr. Es ist löslich in Alkohol, Aether und Benzol, sehr leicht in heifsem Alkohol. Beim Kochen mit Salzsäure wird es in seine Componenten zurückgespalten.

Ein nur wenige Stunden im Exsikkator über Schwefelsäure getrocknetes Präparat zeigte folgenden Stickstoffgehalt:

0,2392 gr gaben 24 cbm N bei 20° und 761 mm Druck.

Berechnet für:		Gefunden:
$C_{16}H_{18}N_2$		
11,76%	N	11,48%.

Läfst man das Hydrazon im offenen Gefäfse mehrere Tage stehen, so zersetzt es sich, unter Aufblähen, vollständig zu einer trüben, milchigen Flüssigkeit und einer zähen harzigen Masse. Die Flüssigkeit wurde vom Harze getrennt, in Aether aufgenommen und mit einem Ueberschufs von Brom in der Kälte behandelt. Sie erwies sich als Pseudocumol, $C_6H_3(CH_3)_3$, da sie beim Bromiren eine in Alkohol schwer lösliche, weifse Bromverbindung lieferte, welche bei 223—224° schmolz. Dieses Bromprodukt konnte identifizirt werden mit dem Tribrompseudocumol, $C(CH_3)_3Br_3$, vom Schmelzpunkte 226°; denn eine Brombestimmung gab die für dasselbe geforderten Zahlen:

0,1620 gr gaben bei der Br.-Best. nach Carius 0,2564 AgBr.

Berechnet für:		Gefunden:
$C_9H_9Br_3$		
67,22%	Br.	67,34%.

Acetylbenzylidenpseudocumylhydrazon.

Behandelt man das Hydrazon mit Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade, so bildet sich genannte Acetylverbindung von folgender Zusammensetzung:

$$C_6H_2(CH_3)_3 - N - C_2H_3O - N = CH - C_6H_5.$$

Der leichten Oxydirbarkeit des Hydrazons wegen wird allerdings der gröfste Theil verharzt und die Ausbeute beeinträchtigt. Nach halbstündiger Einwirkung setzt man Wasser zu und kocht kurze Zeit. Dabei wird das überschüssige Anhydrid in die Säure verwandelt, in deren Lösung auch das Acetylderivat geht. Man filtrirt vom Harze ab und läfst das Filtrat abdunsten. Es fällt eine ziegelrothe, amorphe Masse aus, welche in Alkohol und Chloroform leicht löslich ist und sich aus derselben immer wieder amorph ausscheidet. Die Verbindung schmilzt bei 91° und zeigte bei der Verbrennung folgende Werthe:

0,3012 gr gaben 27 cbm N bei 23° und 768 mm Druck.

Berechnet für:		Gefunden:
$C_{18}H_{20}N_2O$		
10,00%	N	10,21%.

Anisaldehydpseudocumylhydrazon.

$$C_6H_4 - O{\cdot}CH_3 - CH = N - NH - C_6H_2{\cdot}(CH_3)_3.$$

Die Reaktion verläuft derjenigen mit Benzaldehyd ganz analog; die Ausbeute ist beinahe quantitativ. Das Hydrazon zeichnet sich von den vorhergehenden durch seine gröfsere Beständigkeit aus. Es ist leicht löslich in Bromäthyl,

Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Benzol, Essigäther, Aether und heifsem Alkohol, schwer in kaltem Alkohol, nicht löslich in Wasser, Ligroïn und Eisessig. Da das Hydrazon in kaltem Alkohol so schwer löslich ist, ist es zweckmäfsig, die Agentien in einer Lösung von 80 % Alkohol auf einander einwirken zu lassen.

Bei einer Ausbeute von über 5 gr Hydrazon, welches schon einmal aus heifsem Alkohol umkrystallisirt war, waren folgende Mengen verwendet:

5 gr salzsaures Pseudocumylhydrazin, 5 gr krystallisirtes Natriumacetat und 3 gr Anisaldehyd. Das Rohprodukt ist gelb; umkrystallisirt, bildet es lange, weifse, seidenartige Nadeln vom Schmelzpunkt 129½—130°.

Bei 160° zersetzt es sich unter stürmischer Gasentwickelung.

Analysen:

0,2236 gr gaben 0,6237 CO_2 und 0,1512 H_2O
und
0,3120 gr gaben 29 cbm N bei 20° und 768 mm Druck.

Berechnet für: $C_{17}H_{20}N_2O$		Gefunden:
76,12 %	C	76,07 %
7,46 %	H	7,51 %
10,45 %	N	10,73 %
5,97 %	O	5,97 %
100,00 %		100,28 %.

Cinnamylpseudocumylhydrazon.

$$C_6H_5 \cdot CH = CH - CH = N - NH - C_6H_2(CH_3)_3.$$

Diese Verbindung zeichnet sich durch ihre aufserordentliche Beständigkeit und grofse Ausbeute bei ihrer Darstellung

aus. Zu einer Ausbeute von über 11 gr Hydrazon hatten nur 6 gr Zimmtaldehyd auf 9 gr salzsaures Cumylhydrazin und 9 gr Natriumacetat eingewirkt. Es bildete sich sofort ein dicker krystallinischer Bodensatz. Derselbe wurde abgesaugt und aus viel-heifsem Alkohol umkrystallisirt.

Man erhält das Hydrazon so theils blättrig, theils nadelförmig von schön gelber Farbe. Es ist in Benzol, Alkohol, Ligroïn, Eisessig schwer löslich, leicht in heifsem Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Bromäthyl und Eisessigäther. Es schmilzt bei 156—157° unter langsamer Blasenentwickelung. Es läfst sich in Folge dessen auch nicht destilliren, selbst nicht im Vacuum, da es sich unter Entwickelung dicker gelber Dämpfe zum allergröfsten Theil zersetzt. Es müfste dabei ein Pyrazolderivat, nämlich das 1,5 Pseudocumylphenylpyrazolin, entstehen; die Ausbeute ist indessen so gering, dafs von einer ferneren Untersuchung abgesehen wurde.

0,3118 gr gaben 29½ cbm N bei 22° und 768 mm Druck,
0,1972 gr gaben 0,5907 CO_2 und 0,1359 H_2O.

Berechnet für: $C_{18}H_{20}N_2$		Gefunden:
10,61%	N	10,83%
81,82%	C	81,69%
7,57%	H	7,62%
100,00%		100,14%

IV.

Ketohydrazone.

$$\begin{matrix} R_1 \\ R_2 \end{matrix} > C = N - NH - R.$$

Die Condensation des Pseudocumylhydrazins mit Ketonen verläuft ganz analog derjenigen der Aldehyde. Je nach der Anzahl der Carbonylgruppen der angewandten Ketone treten ein oder zwei Moleküle Hydrazin in Reaktion. Die Ketohydrazone sind durchweg beständiger, als die entsprechenden Aldehydverbindungen, und zwar scheint auch bei ihnen die Beständigkeit mit dem Molekulargewicht zuzunehmen; dementsprechend sind sie alle leicht im krystallisirten Zustande zu erhalten.

Genau, wie die Aldehydverbindungen des Phenylhydrazins, lassen sich auch die Ketophenylhydrazone durch Ammoniakabspaltung in Indolderivate überführen, entsprechend der Gleichung:

$$C_6H_5NH - N = C < \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} =$$
$$C_6H_4 < \begin{matrix} NH \\ CH \end{matrix} > C{\cdot}CH_3 + NH_3.$$

Bei den entsprechenden Cumylverbindungen ist das indessen nicht möglich, wie eine grofse Anzahl von Versuchen bewiesen haben. Während Mineralsäuren überhaupt nicht einwirken, wird bei der Chlorzinkschmelze, unter vollständigem Zerfall des Moleküls, das Amin zurückgebildet, wie wir bei dem Acetonhydrazon sehen werden. —

Acetonpseudocumylhydrazon.

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} > C = N - NH \cdot C_6H_2(CH_3)_3.$$

Zu der gesättigten Lösung von 20 gr Pseudocumylhydrazin setzt man 22 gr Natriumacetat (kryst.) in 200 gr Wasser und so viel Alkohol, bis die Lösung wieder klar wird. Alsdann tröpfelt man unter beständigem Umrühren $6^1{}_2$ gr käufliches Aceton hinzu. Das Hydrazon fällt als weifse krystallinische Masse aus, welche man schnell absaugt und mit viel Wasser und schliefslich mit etwas Aetheralkohol auswäscht. Das auf Thon über Schwefelsäure getrocknete Präparat ist leicht löslich in Alkohol, Aether und Ligroïn. Aus letzterem krystallisirt ein Theil in langen, um ein Centrum geordneten Nadeln, während die Hauptmasse in Lösung bleibt und schnell verharzt. Es schmilzt bei 87° unter vollständiger Zersetzung. Auch das krystallisirte Präparat mufs in zugeschmolzenen Glasröhren verwahrt werden.

Ueberläfst man das Hydrazon an feuchter Luft sich selbst, so wird aller Stickstoff abgespalten, und es bildet sich, analog wie bei Benzylidenpseudocumylhydrazon, der Kohlenwasserstoff zurück, den man leicht als Tribrompseudocumol nachweisen kann.

Wie schon erwähnt, mifslangen alle Versuche, aus dem Hydrazon das entsprechende Indolderivat darzustellen.

Schmilzt man das Hydrazon mit der fünffachen Menge frisch entwässerten Chlorzinks zusammen bei 180—200°, so wird das NH_3 wahrscheinlich abgespalten. Bei der hohen Temperatur scheint aber der Pyrrolring nicht beständig zu sein und wird wieder gesprengt; bei unter 180° wirkt Chlorzink garnicht ein.

Wenn man die in Wasser aufgenommene braune Schmelze mit Wasserdämpfen übertreibt, so bekommt man ein hellbraunes Oel, welches beim Erkalten vollständig erstarrt. Es

ist leicht in Alkohol, sehr wenig in Wasser löslich und krystallisirt aus demselben in durchsichtigen Nadeln. Sie schmelzen bei 62° und lassen sich unzersetzt bei 234—236° destilliren.

Die Analysen gaben die richtigen Zahlen für Pseudocumidin von der Stellung

$$1\cdot2\cdot4\cdot5\cdot\ C_6H_2(CH_3)_3NH_2.$$

I. 0,1296 gr gaben 11,5 cbm N bei 20° und 764.
II. 0,1716 „ „ 15,5 „ „ „ 20° „ 764.
III. 0,1912 „ „ 0,5624 CO_2 und 0,1638 H_2O.
IV. 0,1120 „ „ 0,3278 „ „ 0,0988 „

Berechnet für:	Gefunden:			
$C_9H_{13}N$.	I.	II.	III.	IV.
			I.	II.
N 10,37%	10,20	10,38	10,20	10,38%
C 80,00%			80,23	79,82%
H 9,63%			9,52	9,73%
100,00%			99,95	99,93%

Die Analysen No. I und III sind von dem direkt mit Wasserdämpfen übergetriebenen Präparat gemacht.

Dieses Produkt zeigte anfangs die Indolreaktion mit dem mit Salzsäure angefeuchteten Fichtenspahn. Dementsprechend [1]) ist auch der Kohlenstoff zu hoch. Stickstoff und Wasserstoff in den Prozentzahlen etwas zu niedrig gefunden. Die Analysen II und IV sind von einem Produkte gemacht, welches aufser der Destillation nochmals umkrystallisirt war, in Folge dessen die Zahlen auch genauer stimmen.

Bei analytischen Bestimmungen des Hydrazons selbst, konnten keine genauen Zahlen erzielt werden, da sich dasselbe, trotz der gröfstmöglichsten Beschleunigung, meistens schon während der Wägung zu zersetzen begann.

---

[1]) $C_6H_2(CH_3)_2 < \begin{matrix} NH \\ CH \end{matrix} > C.CH_3$ enthält 8,09% N, 83,23% C und 8,67% H.

Acetophenonpseudocumylhydrazon.

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_5 \end{matrix} > C = N - NH - C_6H_2 \cdot (CH_3)_3.$$

Zur Reaktion wurden verwandt 8 gr salzsaures Cumylhydrazin, 9 gr kryst. Natriumacetat und 5 gr Acetophenon. Das Condensationsprodukt sondert sich langsam als braunes Oel ab. Nach ein- bis zweitägigem Stehen kann die Reaktion als vollendet betrachtet werden. Das Oel ist dann zu einem krystallinischen Kuchen erstarrt. Die Masse wird zerrieben und mehrere Male mit Wasser, schliefslich mit verdünntem Alkohol gereinigt. Das Hydrazon ist leicht löslich in Schwefelkohlenstoff, Petroläther, Benzol und heifsem Alkohol. Aus Chloroform krystallisirt es in glänzenden, schwach gefärbten Nadeln. Im Schmelzröhrchen beginnt es bei 137° zu sintern und schmilzt einheitlich bei 144°.

0,3268 gr gaben 30,6 cbm N bei 16° und 765 mm Druck.

Berechnet für:		
$C_{17}H_{20}N_2$		Gefunden:
11,11%	N	10,98%.

Benzophenonpseudocumylhydrazon.

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix} > C = N - NH - C_6H_2(CH_3)_3.$$

Zur gesättigten Lösung eines Moleküls des essigsauren Hydrazins fügt man die berechnete Menge Benzophenon, in Alkohol gelöst. Die Einwirkung erfolgt nicht sofort vollständig; erst nach ca. 24 Stunden hat sich das Condensationsprodukt abgeschieden. Es ist in den meisten Lösungsmitteln, als Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Petroläther, Benzol, löslich, verhältnifsmäfsig am leichtesten in

heifsem Alkohol, aus welchem es zur Analyse umkrystallisirt wurde. Es bildet dicke, gelbe Prismen, die im reinen Zustande sehr haltbar sind; enthalten die Krystalle aber Spuren von Mutterlauge, so zerfliefsen sie nach mehreren Tagen zu einem hellbraunen Oel.

Beim anhaltenden Kochen mit Fehling's Lösung wird dieselbe reduzirt. Das Hydrazon schmilzt bei 121°.

0,2860 gr gaben 24 cbm N bei 18° und 752 mm Druck,
0,1780 gr gaben 0,5495 CO_2 und 0,1134 H_2O.

Berechnet für:		Gefunden:
$C_{22}H_{22}N_2$		
8,92%	N	9,30%
84,08%	C	84,20%
7,00%	H	7,07%
100,00%		100,57%

Benzylidenacetonpseudocumylhydrazon.

$$C_6H_5 - CH = \underset{CH_3}{CH} > C = N - NH - C_6H_2(CH_3)_3.$$

Man läfst unter denselben Verhältnissen, wie bei der Condensation mit Aceton, 6 gr salzsaures Hydrazin, 6 gr Natriumacetat und $4^1/_2$ gr reines Benzylidenaceton, welches zuvor aus Chloroform umkrystallisirt wurde, auf einander einwirken.

Die Reaktion findet sogleich vollständig statt. Das Hydrazon setzt sich in Form gelber, warzenartiger Ballen am Rührstabe fest. Es ist leicht löslich in Aether, Chloroform, Benzol, Aceton, schwerer in Petroläther und Alkohol, aus dessen gesättigter Lösung es in gut ausgebildeten, gelben Nadeln krystallisirt, die noch deutlich den

Cumaringeruch des Benzoilacetons bewahren. Ein Präparat vom Schmelzpunkt 164° zeigt folgende Zusammensetzung:

0,1640 gr gaben 14,75 cbm N bei 15° und 746 mm Druck.

Berechnet für:		Gefunden:
$C_{19}H_{22}N_2$		
10,07%	N	10,30%.

Benzoïnpseudocumylhydrazon.

$$\begin{matrix} C_6H_5\cdot CH\cdot OH \\ C_6H_5 \end{matrix} > C = N - NH - C_6H_2(CH_3)_3.$$

Man vollzieht die Condensation in verdünntem Alkohol. Beim Zusatz des Benzoïns färbt sich die anfangs gelbe Lösung tiefroth und scheidet nach mehrtägigem Stehen schwach gefärbte Krystalle ab. Dieselben sind schwer löslich in Aether und kaltem Alkohol. Aus heifsem Alkohol krystallisiren sie in farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 176—177°. Fehling's Lösung wird nicht mehr reduzirt, auch nicht beim anhaltenden Kochen.

0,3014 gr gaben 22 cbm N bei 15° und 754 mm Druck.

Berechnet für:		Gefunden:
$C_{23}H_{24}N_2O$		
8,13%	N	8,46%

Benzilpseudocumylosazon.

$$C_6H_5 - C = N - NH\cdot C_6H_2(CH_3)_3$$

$$C_6H_5 - C = N - NH\cdot C_6H_2(CH_3)_3.$$

Diese Verbindung ist der vorigen ganz analog darzustellen, nur mufs ein grofser Ueberschufs von Hydrazin an-

gewandt werden. Das Condensationsprodukt ist jedoch kaum vom anhaftenden, unzersetzten Benzil zu befreien, da beide Körper fast dieselben Lösungsverhältnisse haben; ebensowenig gelingt die Trennung durch Destillation, da vollständige Verkohlung eintritt. Durch sehr häufiges Umkrystallisiren aus heifsem Alkohol habe ich ein Produkt erhalten, dessen Schmelzpunkt zwischen 280° und 300° lag. Eine Stickstoffbestimmung zeigte dementsprechend auch zu wenig Stickstoff.

0,1718 gr gaben 17 cbm N bei 21° und 762 mm Druck.

Berechnet für:		Gefunden:
$C_{32}H_{34}N_4$		
11,81%	N	11,28%

Alloxanpseudocumylhydrazon.

$$C_9H_{11}NH - N = C < \begin{matrix} CO - NH \\ CO - NH \end{matrix} > C{\cdot}N - NH{\cdot}C_9H_{11}.$$

Genau, wie ein Diketon, verbindet sich das Alloxan mit je zwei Molekülen des Hydrazins. Man kann die Condensation in wässeriger Lösung des salzsauren Salzes, der man $1^1/_2$ Mol. Natriumacetat zugesetzt hat, bewirken. Die Verbindung sinkt beim Zusatz der wässerigen Alloxanlösung als schwere braune Oeltropfen zu Boden, die nach kurzer Zeit erstarren. Man wäscht die Masse wiederholt mit Wasser und Aetheralkohol aus und erhält so eine chokoladenbraune, krystallinische Masse blättriger Struktur. Die Substanz ist in fast allen Lösungsmitteln, Wasser, Aether, Benzol, Toluol, Anilin, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Petroläther so gut wie unlöslich.

Das Präparat enthält im lufttrockenen Zustande noch Wasser, welches erst bei höherer Temperatur entweicht.

Zur Analyse mufste es längere Zeit bei 160° getrocknet werden, ehe es die richtigen Zahlen zeigte.

0,1336 gr gaben 24 cbm N bei 20° und 758 mm Druck.

Berechnet für:		Gefunden:
$C_{22}H_{22}N_6O_2$		
20,69%	N	20,59%.

V.

Einwirkung von Ketonsäuren auf Pseudocumylhydrazin.

Ketonsäuren und Aldehydsäuren verhalten sich zu Hydrazinen gerade so, wie die Ketone und Aldehyde selbst. Genauer untersucht wurde nur die Einwirkung von Pyrotraubensäure auf Pseudocumylhydrazin; der Carbonylsauerstoff tritt mit den beiden Amidwasserstoffen des Hydrazins aus, und es entsteht neben Wasser die

Pseudocumylhydrazonbrenztraubensäure.

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CO{\cdot}OH \end{matrix} > C = N - NH - C_6H_2(CH_3)_3.$$

Am vortheilhaftesten erhält man diese Hydrazonsäure nach der allgemeinen Darstellungsweise aller Hydrazone. Auf das essigsaure Salz ($10^1/_2$ gr salzsaures Hydrazin und 12 gr kryst. Natriumacetat) läfst man 5 gr Brenztraubensäure einwirken. Es bildet sich sofort ein grünlichgelber Niederschlag. Derselbe wird abgesaugt und mit verdünntem Alkohol ausgewaschen. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ: von 5 gr Traubensäure erhält man über 10 gr Hydrazon. Das Produkt ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in heifsem Alkohol, Ligroïn, Schwefelkohlenstoff und Chloroform; es scheidet sich beim Verdunsten als reingelbes amorphes Pulver aus; nur aus Chloroform

krystallisirt es in zarten verfilzten Nadeln. Es ist sehr beständig, läfst sich in offenen Schaalen bei über 100° leicht trocknen. Bei 150° schmilzt es zu einem schäumenden Oele, wobei reichlich Ammoniak und Kohlensäure entweicht. Es bildet sich deshalb auch nicht die entsprechende Indolcarbonsäure beim Erhitzen mit Salzsäure oder Schmelzen mit Chlorzink. Fehling's Lösung wird von der Schmelze schon in der Kälte reduzirt.

Das aus Chloroform krystallisirte Produkt wurde zu den Analysen verwandt.

0,1712 gr gaben 19 cbm N bei 16° und 770 mm Druck.
0,1106 gr gaben 0,2647 CO_2 und 0,0729 H_2O.

Berechnet für: $C_{12}H_{16}N_2O_2$		Gefunden:
12,73 %	N	13,08 %
65,45 %	C	65,28 %
7,27 %	H	7,32 %
14,55 %	O	14,55 %
100,00 %		100,23 %.

Pseudocumylhydrazonbrenztraubensäure-Aethylester.

$$C_9H_{11}NH - N = C < \begin{matrix} CH_3 \\ CO \cdot OC_2H_5 \end{matrix}.$$

8 gr Hydrazon wurden in ein Gemisch von 10 gr konzentrirter Schwefelsäure und 90 gr absolutem Alkohol eingetragen und am Rückflufskühler erhitzt. Nach einiger Zeit geht das Hydrazon vollständig in Lösung, und die Esterrifizirung ist nach 5—6 Stunden vollendet. Man versetzt dann mit viel Wasser, wodurch der Ester ausgefällt wird. Man filtrirt ihn auf dem Faltenfilter unter häufigem Nachwaschen mit Wasser. Er ist, aufser in Wasser, in den meisten Lösungsmitteln äufserst leicht löslich, weshalb er schlecht

in krystallisirtem Zustande zu erhalten ist. Zur bessern Reinigung eines Präparates, welches zur Analyse verwandt werden sollte, wurde der Ester mehrere Male abwechselnd in Alkohol gelöst und mit Wasser wieder ausgefällt, bis der Schmelzpunkt konstant bei 144° stehen blieb. Das Präparat unterscheidet sich von der freien Säure durch seine gröfsere Beständigkeit bei höherer Temperatur. Man kann längere Zeit auf ca. 180° erhitzen, ohne dafs Zersetzung eintritt, während die freie Säure schon beim Schmelzen zerfiel.

0,4132 gr gaben 40½ cbm N bei 18° und 764 mm Druck.

Berechnet für:		Gefunden:
$C_{14}H_{20}N_2O_2$		
11,29%	N	11,37%.

Methylester.

$$C_9H_{11}NH - N = C < \begin{matrix} CH_3 \\ CO{\cdot}O{\cdot}CH_3. \end{matrix}$$

5 gr Brenztraubensäurehydrazon werden in 50 gr absolutem Methylalkohol gebracht, dem man zuvor 5 gr konzentrirte Schwefelsäure zugesetzt hat, und am Rückflufskühler 5—6 Stunden im Sieden erhalten. Im Uebrigen verfährt man ganz analog, wie beim Aethylester. Der Methylester ist fast ebenso leicht löslich. Im Chloroform ist er weniger löslich und krystallisirt aus letzterem in zarten Blättchen vom Schmelzpunkt 187—188°.

0,2142 gr gaben 22,5 cbm N bei 17° und 768 mm Druck.

Berechnet für:		Gefunden:
$C_{13}H_{18}N_2O_2$		
11,97%	N	12,27%.

Hydrazonbrenztraubensaures Natrium.

$$C_9H_{11}NH - N = C < \begin{matrix} CH_3 \\ CO \cdot ONa \end{matrix} + 4\ aq.$$

Beim Verseifen der Ester, am besten des Methylesters, mit alkoholischer Natronlauge in der Hitze erhält man das Natriumsalz der Hydrazonsäure. Es ist leicht löslich in Wasser und Alkohol. Aus letzterem krystallisirt es in Blättern und aus ersterem in Nadeln und enthält 4 Moleküle Krystallwasser, welche es beim Erwärmen bis auf 120° vollständig verliert. Es zeichnet sich durch grofse Beständigkeit bei höheren Temperaturen aus; man kann es bis nahezu auf 300° erhitzen, ohne dafs Zersetzung eintritt. Das Kalium- und Bariumsalz verhalten sich ganz ähnlich.

0,1059 gr verloren 0,0244 Wasser bei 4stündigem Erhitzen auf 120°.

0,0815 gr trockenes Salz gaben beim Abrauchen mit konzentrirter Schwefelsäure 0,0244 Na_2SO_4.

Berechnet für:		
$C_{12}H_{15}N_2O_2Na + 4\,H_2O$		Gefunden:
22,93 %	H_2O	23,04 %
$C_{12}H_{15}N_2O_2Na$		
9,50 %	Na	9,69 %.

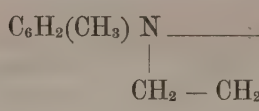
VI.

Pyrazolinderivate des ψ-Cumylhydrazins.

Diese Verbindungen bilden sich bei der Einwirkung ungesättigter Aldehyde und Ketone in der Wärme auf die freie Hydrazinbase. Es bildet sich wahrscheinlich zunächst das entsprechende Hydrazon, welches durch Molekularumlagerung, durch Wanderung des Imidwasserstoffes und unter Lösung der doppelten Bindung in das Pyrazolin übergeht.

Genauer untersucht wurden die Verbindungen mit Akroleïn und Mesityloxyd. —

Pseudocumylpyrazolin.



Der Körper entsteht durch Umlagerung aus dem Akroleïnhydrazon:

$$C_6H_2(CH_3)_3NH - N = CH - CH = CH_2,$$

welches bei der Destillation in das Pyrazolin übergeht. Zur Darstellung mufs ganz frisch bereitetes Akroleïn verwandt werden, da sich das polymere Disacryl, in welches Akroleïn bekanntlich allmählich übergeht, nicht mehr condensirt. Aus demselben Grunde kann die Condensation nicht in wässeriger oder verdünnter, alkoholischer Lösung vollzogen werden; denn das Akroleïn würde sich leichter polymerisiren, als in Reaktion mit der Hydrazinbase treten. Man mufs

deshalb das Akroleïn direkt auf das Hydrazin einwirken lassen. Da die Reaktion zu Anfang äufserst heftig verläuft, ist es geboten, beide Agentien mit absolutem Aether zu verdünnen.

80 gr frisch ausgefälltes, möglichst trocknes Pseudocumylhydrazin werden in 500 gr absolutem Aether gelöst; dazu fügt man in kleinen Portionen 30 gr Akroleïn, mit 60 gr absolutem Aether verdünnt. Es tritt jedes Mal deutliche Reaktion ein, welche aber bald nachläfst. Nachdem alles Akroleïn zugefügt ist, vollendet man den Prozefs durch lebhaftes Kochen auf dem Dampfbade. Nach 12—15stündigem Erhitzen ist der beifsende Geruch des Akroleïns verschwunden und die Einwirkung zu Ende. Dann wird der gröfste Theil des Aethers abgetrieben und das Reaktionsgemisch mit 600 Gewichtstheilen 2% Schwefelsäure versetzt. Alles unveränderte Hydrazin wird dadurch in das schwefelsaure Salz verwandelt und bleibt deshalb bei der nun folgenden Destillation im Dampfstrom im Kolben zurück. Es geht mit den Wasserdämpfen ein leichtes, hellgelbes Oel über. Dasselbe wird mit Aether ausgezogen und nach der Entfernung des letzteren im Vacuum fraktionirt destillirt, da es sich sonst unter starker Ammoniakentwickelung sehr schnell zersetzt. Bei einem Druck von 20 mm Quecksilbersäule beginnt die Destillation schon unter 100°; indessen mufs die Temperatur bis auf 170° gesteigert werden, ehe eine nennenswerthe Menge übergeht. Von da ab bis zu 240° ist die Fraktion ziemlich reichlich. Diese Fraktion wurde durch nochmalige Destillation im Vacuum zu zerlegen gesucht; das Thermometer blieb aber innerhalb der genannten Grenzen nirgends stationär, so dafs sich eine Reinigung des Oeles auf diese Weise als unmöglich herausstellte. Das zähe, nicht unangenehm riechende Oel wurde mittelst Kochsalz und Schnee stark abgekühlt und mit einem Glasstabe gerieben. Es erstarrt dann vollständig zu einem steifen, krystallinischen Brei. (8 gr Oel mufsten über eine Stunde ununterbrochen mit dem Glasstabe gerieben werden, ehe genannte Erstarrung eintrat.) Dieser Krystallbrei wird sorg-

fältig auf dem Thonteller ausgebreitet, welcher nach eintägigem Stehenlassen alle noch öligen Bestandtheile aufgenommen hat. Das so erhaltene Rohprodukt wird ein Mal aus wenig heifsem Alkohol umkrystallisirt. Man erhält so das Pyrazolin in reingelben, compakten Prismen, welche bei $81^1/_2$—82^0 schmelzen. Sie sind unlöslich in Wasser und Ligroïn, wenig in kaltem, leicht in heifsem Alkohol, in Aether, Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Benzol. Das aus Alkohol umkrystallisirte Pyrazolin zeigte folgende prozentische Zusammensetzung:

0,1190 gr gaben 15 cbm N bei 10^0 und 758 mm Druck.
I. 0,1786 gr gaben 0,5004 CO_2 und 0,1370 H_2O.
II. 0,2016 gr gaben 0,5662 CO_2 und 0,1559 H_2O.

Berechnet für:		Gefunden:		
$C_{12}H_{16}N_2$		I.	II.	N
76,59 %	C	76,38 %	76,58 %	
8,51 %	H	8,51 %	8,58 %	
14,90 %	N	15,04 %		15,04 %
100,00 %		99,93 %	100,20 %.	

Das Pyrazolin ist sehr widerstandsfähig gegen oxydirende Mittel. Fehling's Lösung wird nicht mehr reduzirt, selbst nicht bei anhaltendem Kochen. Es zeigt beim Behandeln mit Chlorzink oder Mineralsäuren unter den verschiedensten Umständen natürlich keine Spur von Indolbildung.

Behandelt man die alkoholische Lösung mit geringen Mengen Brom, in Aether gelöst, so färbt sich die Lösung schön blattgrün, bei stärkerem Bromzusatz wird die Färbung so intensiv, dafs die Lösung schon in dünnen Schichten undurchsichtig wird. Beim Verdunsten der Lösungsmittel scheiden sich zarte Blättchen aus, welche Brom enthalten. Es scheinen sich verschiedene Bromsubstitutionsprodukte gebildet zu haben, welche zu trennen nicht gelungen ist, da kein konstanter Schmelzpunkt erzielt werden konnte.

Das Pyrazolin hat schwach basischen Charakter. Kocht man seine alkoholische Lösung mit wenig konzentrirter Salzsäure, so scheiden sich beim Abdunsten harte, grüne Krystalle eines salzsauren Salzes[1]) ab. Der Chlorwasserstoff ist aber äufserst locker gebunden, das Hydrochlorat zerfällt schon wieder beim Auflösen in Wasser.

Ein lufttrockenes Präparat gab bei verschiedenen Analysen folgende Zahlen:

I. 0,2076 gr gaben bei direkter Zersetzung mit Wasser und Silbernitrat 0,1334 Ag·Cl.

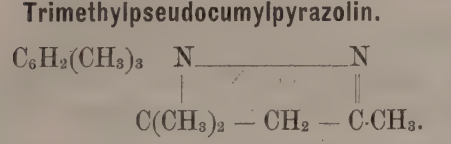
II. 0,1930 gr gaben bei der Verbrennung mit CaO 0,1257 Ag·Cl.

III. 0,2336 gr gaben 25 cbm N bei 16° und 766 mm Druck.

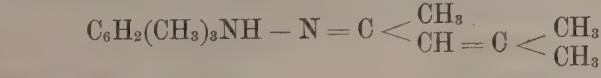
IV. 0,2005 gr gaben 0,4708 CO_2 und 0,1378 H_2O.

Berechnet für:		Gefunden:	
$C_{12}H_{16}N_2$,H·CL.		I.	II.
Cl 15,81%		15,89%	16,12%
N 12,48%	III.	12,58%	12,58%
C 64,14%	IV.	64,04%	64,04%
H 7,57%	IV.	7,63%	7,63%
100,00%		100,14%	100,47%

Trimethylpseudocumylpyrazolin.



Es entsteht auch durch Umlagerung aus dem entsprechenden Hydrazon:



[1]) Vergl. Balbiano, Gazetta chimica italiana, 18, 371. B. fand, dafs das p. Tolypyrazolin in konz. Salzsäure löslich und durch Wasser wieder ausfällbar ist, hat aber nicht weiter untersucht, ob sich ein Salz gebildet hatte.

Die Condensation wird ganz analog derjenigen mit Akroleïn in ätherischer Lösung bewirkt. Man braucht nicht so lange zu erhitzen, da der charakteristische Geruch des Mesityloxydes nach Pfefferminze bald verschwindet. Man versetzt dann auch mit überschüssiger Schwefelsäure und destillirt im Dampfstrome. Man erhält dann ein zähes, braunes Oel, welches selbst nicht in Kältemischungen erstarrt. Beim Druck der Atmosphäre läfst es sich nicht destilliren, wohl aber beim Druck einer Quecksilbersäule von 20 mm, obzwar es selbst hierbei reichlich Ammoniak entwickelt. Von den Fraktionen erstarrt diejenige zwischen 160—200°. Auch hier läfst sich der Siedepunkt nicht genauer normiren, da bei einer Wiederholung der Destillation das Interwall eher vergröfsert wurde, die Zersetzung also weiter um sich griff.

Der krystallinische Brei wird sorgfältig durch Abpressen von noch anhaftendem Oele befreit und mehrere Male aus Alkohol umkrystallisirt. Das Pyrazolin krystallisirt in langen schmalen Blättern, welche constant bei 63° schmelzen. Es ist leicht löslich in Aether, Chloroform und Benzol. Auch in verdünnten Säuren löst es sich beim Kochen auf und bildet mit ihnen sehr leicht zersetzliche Salze. Fehling's Lösung wird nicht mehr reduzirt, ebensowenig als sich bei der Behandlung mit Chlorzink oder condensirten Mineralsäuren eine Spur eines Indolderivates bildet.

Analysen:

0,1372 gr gaben 15 cbm N bei 18° und 752 mm Druck.
0,1226 gr gaben 0,3514 CO_2 und 0,1062 H_2O.

Berechnet für:		Gefunden:
$C_{15}H_{22}N_2$		
12,17 %	N	12,48 %
78,26 %	C	78,22 %
9,57 %	H	9,63 %
100,00 %		100,33 %.

VII.

Einwirkung von Thionylanilin auf Pseudocumylhydrazin.

Thionylanilin setzt sich mit der Hydrazinbase unter Austritt eines Moleküls Anilin, zu einem hydrazonähnlichen Produkt um.

$$C_9H_{11}NH - NH_2 + C_6H_5 \cdot NSO =$$
$$C_9H_{11}NH - N = SO + C_6H_5NH_2.$$

Diese Verbindung entsteht, analog allen Hydrazonen, aus dem essigsauren Salze. Besser gelingt die Darstellung, wenn man gleiche Moleküle Thionylanilin und Cumylhydrazin in ätherischer Lösung direkt auf einander einwirken läfst; man kocht längere Zeit am Rückflufskühler. Beim Verdunsten des Aethers scheidet sich das schwer lösliche Thionylpseudocumylhydrazon aus. In Chloroform und Alkohol ist es leichter löslich, scheidet sich aber aus allen Lösungen als amorphes, gelbes Pulver aus. Im Schmelzröhrchen beginnt es bei 80° zusammenzusintern und schmilzt bei 104°.

0,1032 gr gaben bei der Oxydation mit Bromwasser und $BaCl_2$ 0,1223 $BaSO_4$.

0,1956 gr gaben 24,5 cbm N bei 170° und 762 mm Druck.

Berechnet für: $C_9H_{12}N_2SO$		Gefunden:
16,32%	S	16,27%
14,28%	N	14,52%.

VIII.

Harnstoffabkömmlinge des Pseudocumylhydrazins.

Phenylpseudocumylsemicarbazid.

$$CO > \begin{matrix} NH \cdot C_6H_5 \\ NH \cdot NHC_6H_2(CH_3)_3. \end{matrix}$$

Läſst man ein Molekül Phenylcyanat auf ein Molekül Pseudocumylhydrazin einwirken, so findet direkte Addition statt, und es entsteht eine dem Harnstoff analog constituirte Verbindung.

$$C_6H_2(CH_3)_3NH - NH_2 + CO \cdot NC_6H_5 =$$
$$C_6H_{11}NH - NH - CO - NH - C_6H_5.$$

6 gr frisch gefälltes trocknes Hydrazin werden in einen trocknen Rundkolben gebracht. Man setzt einen Rückfluſskühler auf und gieſst durch denselben 4 gr mit der fünffachen Menge Alkohol verdünntes Phenylcyanat. Es findet anfangs unter starker Wärmeentwicklung Reaktion statt, und man trägt Sorge, daſs dieselbe durch gelinde Wärmezufuhr zu Ende geführt wird. Dann treibt man den Alkohol ab und erhitzt über offenem Feuer so stark, bis die Masse eben zu schäumen anfängt. Von da ab zersetzt sich das in geringem Ueberschuſs angewandte Hydrazin. Nach dieser Zeit erst, wie mehrfache Versuche bewiesen, ist der Prozeſs als wirklich beendet zu betrachten. Es bildet sich beim

Abkühlen eine steinharte, krystallinische Schmelze. Man zieht dieselbe mit siedendem Alkohol aus und erhält aus diesem sofort ein fast rein weifses Rohprodukt von Semicarbazid. Nochmals aus Alkohol umkrystallisirt, scheidet es sich als fein krystallinisches Pulver aus. Es schmilzt bei 207°, nachdem es sich bei 204° zu einem Klumpen zusammengeballt hat und zersetzt sich bei höherer Temperatur. Es ist wenig löslich in kaltem Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol, sehr leicht in heifsem Alkohol.

0,1292 gr gaben 17,5 cbm N bei 19° und 768 mm Druck.
0,1370 gr gaben 0,3583 CO_2 und 0,0875 H_2O.

Berechnet für:		
$C_{16}H_{19}N_3O$.		Gefunden:
15,61%	N	15,73%
7,06%	H	7,10%
71,38%	C	71,31%
5,95%	O	5,95%
100,00%		100,09%

Pseudocumylthiosemicarbazid.

$$CS < \begin{matrix} NH_2 \\ NH - NH \cdot C_6H_2(CH_3)_3. \end{matrix}$$

Es werden gleiche Moleküle salzsaures Cumylhydrazin und Rhodanammonium in der zweieinhalbfachen Menge absolutem Alkohol gelöst und 12–15 Stunden am Rückflufskühler lebhaft gekocht. Dann überläfst man das Gemisch einen Tag sich selbst; die Umsetzung vollzieht sich während dieser Zeit vollständig:

$$C_9H_{11}N_2H_3,HCl + NH_4CNS =$$
$$C_9H_{11}N_2H_3,CSNH + NH_4Cl,$$
$$C_9H_{11}N_2H_3,CSNH = CS < \begin{matrix} NH_2 \\ NH - NH - C_6H_2(CH_3)_3. \end{matrix}$$

Die Masse ist während dieser Zeit vollständig zu einem dicken Krystallbrei erstarrt. Man saugt das Reaktionsgemisch mit der Pumpe ab und wäscht wiederholt mit kaltem Wasser nach, wodurch der gleichzeitig gebildete Salmiak entfernt wird. Den Rückstand krystallisirt man aus sehr viel heiſsem Alkohol um und erhält so das Semicarbazid in kleinen, schwach gefärbten, verfilzten Nadeln. War die Lösung zu konzentrirt, so fällt es stets als voluminöses, amorphes Pulver aus.

Zur Analyse wurde es noch einmal aus heiſsem Alkohol umkrystallisirt. Es zeigt dann den Schmelzpunkt 219°, bei welcher Temperatur es sich plötzlich zersetzt.

0,1824 gr gaben 0,2031 $BaSO_4$ durch Oxydation mit Bromwasser und $BaCl_2$.
0,2334 gr gaben 42 cbm N bei 23° und 762 mm Druck.

Berechnet für: $C_{10}H_{15}N_3S$		Gefunden:
20,09 %	N	20,33 %
15,31 %	S	15,35 %

Eine Kohlenwasserstoffbestimmung zeigte auch die richtigen Werthe; die Zahlen sind jedoch verloren gegangen.

Das Semicarbazid ist sehr schwer löslich in Aether, Chloroform, Benzol, Schwefelkohlenstoff und kaltem Alkohol, sehr leicht in heiſsem. Es löst sich in Wasser spurenweise; mit Salzsäure unter Druck behandelt, spaltet es ein Molekül Ammoniak ab und geht über in das

Pseudocumylthiocarbizin.

$$CS < \begin{matrix} NH \\ | \\ N \cdot C_6H_2(CH_3)_3. \end{matrix}$$

5 gr Pseudocumylthiosemicarbazid wurden mit der fünffachen Menge zwanzigprozentiger Salzsäure im Rohr ungefähr

24 Stunden auf 130—140° erhitzt. Bei dieser Temperatur vollzieht sich die Ammoniakabspaltung, und es bildet sich neben Salmiak das salzsaure Carbizin.

$$C_9H_{15}N_3S + 2\,HCl = C_{10}H_{12}N_2S,HCl + NH_4Cl.$$

Man nimmt den Inhalt des Rohres mit viel Wasser auf, übersättigt mit Natronlauge und extrahirt mit Aether. Beim Einengen des ätherischen Auszuges krystallisirt das freie Carbizin in langen Nadeln aus, welche leicht in Chloroform und Alkohol löslich sind. Zur Analyse wurde ein nochmals aus Alkohol ausgeschiedenes Präparat von blättriger Struktur verwandt. Sein Schmelzpunkt liegt genau bei 78°.

0,1138 gr gaben 0,1380 $BaSO_4$ bei der Oxydation mit Bromwasser und $BaCl_2$.
0,1392 gr gaben 18,25 cbm N bei 20° und 753 mm Druck.

Berechnet für: $C_{10}H_{12}N_2S$		Gefunden:
16,67%	S	16,65%
14,58%	N	14,85%.

Man hat bei der Reaktion Sorge zu tragen, dafs die optimale Temperatur von 130—140° nicht überschritten wird, da das Carbizin beim höheren Erhitzen, unter Zerfall des Moleküls, Schwefelwasserstoff entläfst.

Setzt man zur konzentrirten Lösung des salzsauren Carbizins Alkalilaugen, so trübt sich die Lösung und setzt milchige, dicke Niederschläge ab, die wahrscheinlich aus den betreffenden Alkalisalzen von der Formel

$$CS < \begin{matrix} Nx \\ N{\cdot}C_9H_{11}, \end{matrix}$$

wo x ein einwerthiges Metall bedeutet, bestehen. Sie lassen sich indessen nicht isoliren, resp. reinigen, da sie sich schon

in wässriger Lösung wieder in ihre Componenten spalten; sie wurden deshalb nicht weiter untersucht.

Phenylpseudocumylthiosemicarbazid.

$$CS < \begin{matrix} NH \cdot C_6H_5 \\ NH - NH \cdot C_6H_2(CH_3)_3 \end{matrix}.$$

Zu einem Molekül trocknen Pseudocumylhydrazin läfst man allmählich die berechnete Menge (1 Mol.) Phenylsenföl fliefsen. Die beiden Körper addiren sich sofort zu einander, wenngleich weniger heftig, als bei der Phenylcyanatverbindung:

$$C_9H_{11}N_2H_3 + CSN \cdot C_6H_5 =$$
$$C_6H_5NH - CS - NH - NH - C_9H_{11}.$$

Sobald alles Phenylsenföl zugesetzt ist, vollendet man die Reaktion durch Erhitzen über der offenen Flamme, bis die ganze Masse geschmolzen ist. Die amorphe Schmelze zieht man wiederholt mit siedendem Alkohol aus. Beim Erkalten der Lösungen scheidet sich das Thiosemicarbazid in langen, um ein Zentrum angeordneten Nadeln aus, welche sich an der Luft erst rosa färben, später wieder fast weifs werden. Sie schmelzen bei 170°.

Die Verbindung ist sehr beständig, Fehling's Lösung wird nicht, auch nicht bei anhaltendem Kochen, verändert. Von verdünnten Alkalien wird sie ebenso wenig angegriffen, wie von verdünnten Säuren. Hingegen scheidet sie aus frisch gefälltem Quecksilberoxyd, in Aether suspendirt, und aus ammoniakalischer Silberoxydlösung die Metalle ab. Sie ist

leicht löslich in Schwefelkohlenstoff, Benzol, Chloroform, Aceton, Aether, Ligroïn, schwerer in Alkohol.

0,2402 gr gaben 0,5918 CO_2 und 0,1460 H_2O.
0,1752 gr gaben 0,1435 $BaSO_4$ bei der Oxydation mit Bromwasser und $BaCl_2$.
0,1348 gr gaben 17½ cbm N bei 19° und 768 mm Druck.

Berechnet für: $C_{16}H_{19}N_3S$		Gefunden:
67,37 %	C	67,20 %
6,66 %	H	6,74 %
11,23 %	S	11,24 %
14,74 %	N	15,05 %
100,00 %		100,23 %

IX.

Einwirkung von Bromäthyl auf Pseudocumylhydrazin.

Ein Bromalkyl kann bei Einwirkung auf ein Hydrazin seinen Alkylrest gegen Wasserstoff austauschen, während der dabei gebildete Bromwasserstoff gleichzeitig zur Salzbildung verwandt wird. Der Alkylrest kann entweder ein Amidwasserstoffatom vertreten, dann entstehen Salze symmetrischer, sekundärer Hydrazine; oder er vertritt den Wasserstoff des Stickstoffatoms, an welchen schon der aromatische Rest gebunden ist, dann entstehen die Salze der unsymmetrischen, sekundären Hydrazine.

Auf letztere Verbindungen kann nun von Neuem Bromalkyl einwirken, und zwar geschieht das unter direkter Addition zum Bromid einer Azoniumbase. Auch auf erstere, die symmetrischen, sogenannten Hydrazoverbindungen, kann Bromalkyl von Neuem einwirken: es entstehen höher alkylirte Hydrazine.

Ich hatte die Absicht, ein unsymmetrisches, sekundäres Alkylpseudocumylhydrazin darzustellen, mit welchem ich einige ähnliche Condensationen, wie mit der primären Base, auszuführen gedachte. Leider wurden meine Erwartungen getäuscht. Keine von den angewandten Darstellungsmethoden führte zu einem Ziele; das angewandte Hydrazin blieb stets im Wesentlichen unverändert. Spezieller untersucht wurde das Einwirkungsprodukt von Bromäthyl.

Bromäthyl und Pseudocumylhydrazin.

Unter gewöhnlichen Umständen wirkt Bromäthyl weder auf die Lösung des Hydrazins, noch auf die trockne Base ein. Selbst nach tagelangem Erhitzen der ätherischen Lösung am Rückflufskühler unter einem Ueberdruck von 400 bis 500 mm Quecksilbersäule zeigten sich beide Agentien noch vollständig unverändert. Eine Reaktion wird erst eingeleitet, sobald man höhere Temperatur und Druck zu Hülfe nimmt. Zu dem Ende bringt man das feste, möglichst gut abgepreſste Hydrazin in ein dickes Glasschmelzrohr. Nachdem reichlich $^5/_4$ Moleküle Bromäthyl zugefügt, schmilzt man eine dickwandige Capillare an und erhitzt im Bombenofen allmählich auf 105—115°. Nach 18—20stündiger Einwirkung kann man, wie zahlreiche Versuche bewiesen, die Reaktion als vollendet betrachten.

Der Inhalt des Rohres theilt sich beim Abkühlen in drei Schichten, deren untere aus freiem primären Hydrazin, resp. dessen bromwasserstoffsauren Salzen besteht; die mittlere bildet ein dunkelbraunes Oel, welches die Einwirkungsprodukte enthält, und die obere Schicht ist wesentlich überschüssiges Bromäthyl. Nachdem man letztere Schicht abgegossen hat und zur vollständigeren Vertreibung des Bromäthyls kurze Zeit auf etwa 60° erhitzt hat, zieht man den Rest des Rohrinhaltes wiederholt mit Aether am Rückflufskühler aus. Dabei geht alle freie Base in Lösung, während der Rückstand nunmehr nur noch aus bromwasserstoffsauren Salzen besteht. Am reichlichsten sind die Ausbeuten an diesen Salzen bei einer Beschickung des Rohres mit 32 gr freiem Pseudocumylhydrazin und 30 gr Bromäthyl (1 Mol. auf reichlich $^5/_4$ Mol.).

Die Trennung dieser Salze ist ziemlich schwierig, sie gelingt am besten durch Behandlung derselben mit Chloroform oder Benzol. In diesen Beiden sind nämlich die Salze

der sekundären Hydrazine löslich, während diejenigen der primären Hydrazine so gut wie unlöslich sind.

Man fällt die wässerige Lösung der bromwasserstoffsauren Salze zum gröfsten Theil mit Natronlauge, neutralisirt vorsichtig mit kohlensaurem Natron und extrahirt mit Aether. Den ätherischen Auszug wäscht man mit Wasser, setzt reichlich Benzol zu und dampft schliefslich den Aether möglichst vollständig ab. Nun leitet man gasförmige, trockene Salzsäure ein bis die Flüssigkeit stark raucht. Es bildet sich allmählich ein Niederschlag von salzsaurem primärem Hydrazin, während das salzsaure Salz des sekundären Hydrazins in Lösung bleibt. Beim Verdunsten des Filtrats scheiden sich stark grün gefärbte Krystalle des Salzes der secundären Base ab. Dieselben werden nochmals mit absolutem Benzol behandelt, und die klare Lösung recht langsam verdunstet. Die nun auskrystallisirte Masse wird in Wasser aufgenommen und längere Zeit mit Thierkohle gekocht. Man erhält dann aus der konzentrirten Lösung ein Produkt von vorzüglicher Reinheit. Es bildet klare, gelbe, schiefe Prismen, welche bei 133° unzersetzt zu einem gelben Oele schmelzen. Das Salz ist sehr leicht löslich in Chloroform, Benzol, Alkohol und besonders in Wasser, weshalb man beim Umkrystallisiren aus letzterem grofse Verluste hat.

Ein aus Wasser krystallisirtes Präparat zeigte bei den Analysen folgende Werthe:

0,1956 gr gaben 0,4410 CO_2 und 0,1566 H_2O.

0,3016 gr gaben 35½ cbm N bei 22° und 764 mm Druck.

0,3612 gr gaben 0,2450 AgCl bei der Verbrennung mit CaO und $AgNO_3$.

Berechnet für: $C_9H_{11}C_2H_5N_2H_2HCl$		Gefunden:
61,54%	C	61,45%
8,86%	H	8,89%
13,05%	N	13,40%
16,55%	Cl	16,77%
100,00%		100,51%.

Beim Zusatz von Aetzalkalien zur wässerigen Lösung des salzsauren Salzes fällt die freie Base als gelatinöser Niederschlag aus; derselbe wird mit Aether aufgenommen und abgehoben. Die Lösung ist blutroth, das Hydrazin wird mit Wasser pulverförmig ausgefällt. Es ist leicht löslich in Alkohol, aus welchem es in dünnen Nadeln krystallisirt. Der Schmelzpunkt liegt bei 47°.

Das freie Hydrazin scheint sich an der Luft langsam zu zersetzen; die anfangs farblosen Krystalle werden erst roth, später schmutzig braun. Es reduzirt ammoniakalische Silberoxydlösung und Fehling's Lösung schon bei gewöhnlicher Temperatur. Aus diesem Grunde und auch deshalb, weil es mit keinem Aldehyd und Keton eine Condensation eingeht, ist es nicht unwahrscheinlich, dafs das Hydrazin symmetrisch ist, also folgende Constitutionsformel hat:

$$C_6H_2(CH_3)_3NH\cdot - NH\cdot C_2H_5.$$

0,1004 gr gaben 14,2 cbm N bei 20° und 756 mm Druck.

Berechnet für:		Gefunden:
$C_{11}H_{18}N_2$		
15,73%	N	16,09%.

Druck von C. Pormetter, Magdeburg.